

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-261305

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 2001-055130

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 28.02.2001

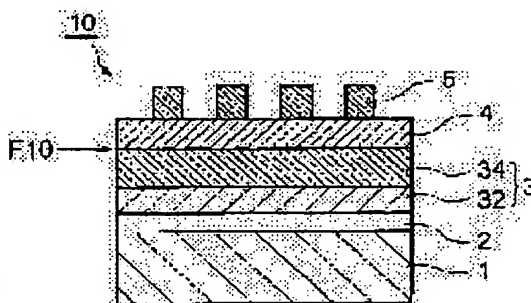
(72)Inventor : ITO TADASHI

## (54) THIN-FILM POLYCRYSTALLINE SILICON SOLAR CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thin-film polycrystalline silicon solar cell having superior photoelectric conversion characteristics and to provide a manufacturing method, by which the thin film polycrystalline silicon solar cell is efficiently and easily obtained.

**SOLUTION:** A p-type polycrystalline silicon layer 3 of this thin-film polycrystalline silicon solar battery 10 is composed of a first layer 32 and a second layer 34, successively arranged on a positive electrode 2. The average grain diameter of silicon crystal grains in the first layer and the second layer is 10  $\mu\text{m}$  or larger. P-type dopant density in the first layer is  $1 \times 10^{18}$  per  $\text{cm}^3$  to solution limit density at atmospheric pressure and the heat treatment temperature at the time of forming the first layer. The p-type dopant density in the second layer is reduced monotonously from the vicinity of a boundary in contact with the first layer to the vicinity of a p-n junction surface in contact with an n-type polycrystalline silicon layer 4, is the solution limit density at the atmospheric pressure and the heat treatment temperature, at forming of the first layer near the boundary and is  $1 \times 10^{15}$ – $5 \times 10^{17}$  per  $\text{cm}^3$  near the p-n junction surface.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-261305  
(P2002-261305A)

(43) 公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 31/04

識別記号

F I  
H 0 1 L 31/04

テーマコード(参考)

A 5 F 0 5 1  
X

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2001-55130(P2001-55130)

(22) 出願日 平成13年2月28日 (2001.2.28)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 伊藤 忠

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

Fターム(参考) 5F051 CB04 CB14 CB15 CB18 CB21

CB24 CB29 DA03 DA20 FA02

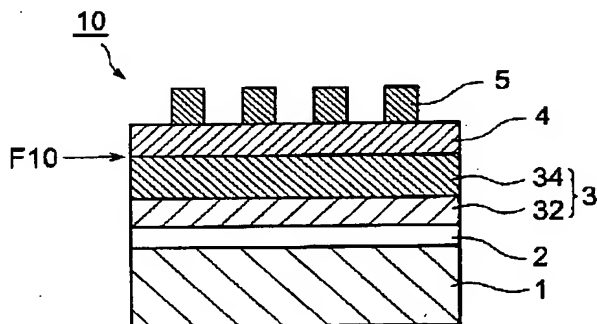
FA06 FA08 FA14 GAO2

(54) 【発明の名称】 薄膜多結晶シリコン太陽電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた光電変換特性を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池の提供及びその薄膜多結晶シリコン太陽電池を効率よくかつ容易に得ることが可能な製造方法の提供。

【解決手段】 薄膜多結晶シリコン太陽電池10のp型多結晶シリコン層3は、正極2上に順次配置される第一の層32と、第二の層34とからなる。第一の層及び第二の層中のシリコン結晶粒の平均粒径は10 $\mu$ m以上である。第一の層中のp型ドーパント濃度は1 $\times$ 10<sup>18</sup>個/cm<sup>3</sup>～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度である。第二の層中のp型ドーパント濃度は、第一の層に接する界面近傍からn型多結晶シリコン層4に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少し、かつ、界面近傍では大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、pn接合面近傍では1 $\times$ 10<sup>15</sup>～5 $\times$ 10<sup>17</sup>個/cm<sup>3</sup>である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、前記基板上に形成される正極と、前記正極上に形成されるp型多結晶シリコン層と、前記p型多結晶シリコン層上に形成されるn型多結晶シリコン層と、前記n型多結晶シリコン層上に形成される負極とを有する薄膜多結晶シリコン太陽電池であって、前記p型多結晶シリコン層は、前記正極に隣接して配置される第一の層と、当該第一の層と前記n型多結晶シリコン層との間に配置される第二の層とから構成されてお

り、  
前記第一の層及び第二の層を構成するシリコン結晶粒の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であり、

前記第一の層中の前記p型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ ～大気圧かつ前記第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、

前記第二の層中の前記p型ドーパント原子の濃度が前記第一の層に接する界面近傍から前記n型多結晶シリコン層に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少しており、かつ、当該濃度が前記界面近傍においては $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ ～大気圧かつ前記第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、前記pn接合面近傍においては $1 \times 10^{15}$ ～ $5 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ であること、を特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池。

【請求項2】 基板と、前記基板上に形成されるp型多結晶シリコン層と、前記p型多結晶シリコン層上に形成されるn型多結晶シリコン層と、前記n型多結晶シリコン層に接触しないように前記p型多結晶シリコン層上に形成される正極と、前記n型多結晶シリコン層上に形成される負極とを有する薄膜多結晶シリコン太陽電池であ

って、  
前記p型多結晶シリコン層は、前記基板に隣接して配置される第一の層と、当該第一の層と前記n型多結晶シリコン層との間に配置される第二の層とから構成されてお

り、  
前記第一の層及び第二の層を構成するシリコン結晶粒の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であり、

前記第一の層のp型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ ～大気圧かつ前記第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、

前記第二の層中の前記p型ドーパント原子の濃度が前記第一の層に接する界面近傍から前記n型多結晶シリコン層に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少しており、かつ、当該濃度が前記界面近傍においては $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ ～大気圧かつ前記第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、前記pn接合面近傍においては $1 \times 10^{15}$ ～ $5 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ であること、を特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池。

【請求項3】 前記正極が、前記第二の層の形成されて

(2)

いない前記第一の層の露出面上に形成されていることを特徴とする請求項2に記載の薄膜多結晶シリコン太陽電池。

【請求項4】 基板上に形成した正極上に、シリコンと共晶反応しかつシリコンに対してp型ドーパントとなることが可能な元素からなる金属層を形成し、次いで前記金属層上にアモルファスシリコン層を形成する工程と、前記金属層とアモルファスシリコン層に熱処理を行うことにより、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒から構成されており、p型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ ～大気圧かつ前記熱処理の温度における固溶限界濃度である第一の層を形成する第一の層形成工程と、

前記第一の層上に、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、前記アモルファスシリコンと前記微結晶シリコンとの混合物から構成される第三の層を形成する第三の層形成工程と、

熱処理又は光照射処理を行い、前記第三の層を構成するシリコンを結晶化させて平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒とし、かつ同時に、前記第一の層中の前記p型ドーパントの一部を前記第三の層中に拡散させることにより、前記p型ドーパントを含有する第二の層を形成する第二の層形成工程と、

前記第二の層上にn型多結晶シリコン層を形成するpn接合形成工程と、を含んでおり、かつ、

前記第二の層形成工程において、得られる第二の層中の前記p型ドーパント原子の濃度を前記第一の層に接する界面近傍から前記n型多結晶シリコン層に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少させるとともに、当該濃度を前記界面近傍においては大気圧かつ前記第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度とし、前記pn接合面近傍においては $1 \times 10^{15}$ ～ $5 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ とすること、を特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法。

【請求項5】 基板上に形成した正極上に、シリコンと共晶反応しかつシリコンに対してp型ドーパントとなることが可能な元素からなる金属層を形成し、次いで前記金属層上にアモルファスシリコン層を形成する工程と、前記金属層とアモルファスシリコン層に熱処理を行うことにより、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒から構成されており、p型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ ～大気圧かつ前記熱処理の温度における固溶限界濃度である第一の層を形成する第一の層形成工程と、

前記第一の層上に、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、前記アモルファスシリコンと前記微結晶シリコンとの混合物から構成される第三の層を形成する第三の層形成工程と、

前記第三の層上に、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、前記アモルファスシリコンと前記微結晶シ

リコンとの混合物から構成されており、n型ドーパントを含有するn型シリコン層を形成するn型シリコン層形成工程と、

熱処理又は光照射処理を行い、前記第三の層及びn型シリコン層を構成するシリコンを結晶化させて平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒とし、かつ同時に、前記第一の層中の前記p型ドーパントの一部を前記第三の層中に拡散させることにより、前記p型ドーパントを含有する第二の層を形成する第二の層形成工程と、を含んでおり、かつ、

前記第二の層形成工程において、得られる第二の層中の前記p型ドーパント原子の濃度を前記第一の層に接する界面近傍から前記n型多結晶シリコン層に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少させるとともに、当該濃度を前記界面近傍においては大気圧かつ前記第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度とし、前記pn接合近傍においては $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ とすること、を特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法。

【請求項6】 基板上に、シリコンと共晶反応しかつシリコンに対してp型ドーパントとなることが可能な元素からなる金属層を形成し、次いで前記金属層上にアモルファスシリコン層を形成する工程と、

前記金属層とアモルファスシリコン層に熱処理を行うことにより、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒から構成されており、p型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3 \sim$ 大気圧かつ前記熱処理の温度における固溶限界濃度である第一の層を形成する第一の層形成工程と、

前記第一の層上に、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、前記アモルファスシリコンと前記微結晶シリコンとの混合物から構成される第三の層を形成する第三の層形成工程と、

熱処理又は光照射処理を行い、前記第三の層を構成するシリコンを結晶化させて平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒とし、かつ同時に、前記第一の層中の前記p型ドーパントの一部を前記第三の層中に拡散させることにより、前記p型ドーパントを含有する第二の層を形成する第二の層形成工程と、

前記第二の層上にn型多結晶シリコン層を形成するpn接合形成工程と、

前記第一の層の一部に外部に露出した露出面を形成する露出面形成工程と、

前記露出面上に正極を形成するとともに前記n型多結晶シリコン層上に負極を形成する電極形成工程と、を含んでおり、かつ、

前記第二の層形成工程において、得られる第二の層中の前記p型ドーパント原子の濃度を前記第一の層に接する界面近傍から前記n型多結晶シリコン層に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少させるとともに、当該濃度

を前記界面近傍においては大気圧かつ前記第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度とし、前記pn接合近傍においては $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ とすること、

を特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法。

【請求項7】 基板上に、シリコンと共晶反応しかつシリコンに対してp型ドーパントとなることが可能な元素からなる金属層を形成し、次いで前記金属層上にアモルファスシリコン層を形成する工程と、

10 前記金属層とアモルファスシリコン層に熱処理を行うことにより、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒から構成されており、p型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3 \sim$ 大気圧かつ前記熱処理の温度における固溶限界濃度である第一の層を形成する第一の層形成工程と、

前記第一の層上に、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、前記アモルファスシリコンと前記微結晶シリコンとの混合物から構成される第三の層を形成する第三の層形成工程と、

20 前記第三の層上に、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、前記アモルファスシリコンと前記微結晶シリコンとの混合物から構成されており、n型ドーパントを含有するn型シリコン層を形成するn型シリコン層形成工程と、

熱処理又は光照射処理を行い、前記第三の層及びn型シリコン層を構成するシリコンを結晶化させて平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒とし、かつ同時に、前記第一の層中の前記p型ドーパントの一部を前記第三の層中に拡散させることにより、前記p型ドーパントを含有する第二の層を形成する第二の層形成工程と、

30 前記第一の層の一部に外部に露出した露出面を形成する露出面形成工程と、

前記露出面上に正極を形成するとともに前記n型多結晶シリコン層上に負極を形成する電極形成工程と、を含んでおり、かつ、

前記第二の層形成工程において、得られる第二の層中の前記p型ドーパント原子の濃度を前記第一の層に接する界面近傍から前記n型多結晶シリコン層に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少させるとともに、当該濃度

40 を前記界面近傍においては大気圧かつ前記第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度とし、前記pn接合近傍においては $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ とすること、を特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜多結晶シリコン太陽電池及びその製造方法に関し、より詳しくは、p型多結晶シリコン層上にn型多結晶シリコン層が形成さ

構成を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池及びその製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、地球温暖化やエネルギー問題に対する関心が高まり、建築物の屋根や壁に敷設することのできる太陽電池の開発が望まれ、様々な開発が進められている。このようなオンサイト発電のできる太陽電池としては、省資源、高効率、低コスト、及び安全性の観点から、薄膜多結晶シリコン太陽電池が最も有望である。

【0003】薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法としては、基板上に所定の不純物を含有する多結晶シリコン層を形成して、更に所定の不純物のドーピングを行って光電変換素子として機能する部位、すなわちpn接合或いはpin接合を形成せしめた後、その多結晶シリコン層の表面に、光閉じ込めのための反射防止膜やテクスチャ構造、更には所定の電極を形成する方法が一般的である。

【0004】このような薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造工程のうち、基板上に多結晶シリコン層を形成する工程は一般にプラズマ気相成長が採用されている。しかし、プラズマ気相成長法により形成されたシリコン薄膜は結晶粒径が小さいため、これを太陽電池に用いた場合に十分な光電変換効率が得られないという問題があった。また、プラズマ気相成長法ではモノシランガス等の半導体特殊材料ガスを用いるため、設備費の高騰を招き、太陽電池のコストを増大させるという欠点があった。そこで、半導体特殊材料ガスを可能な限り用いずに、物理蒸着法を利用して太陽電池用シリコン薄膜を形成するための様々な検討がなされている。

【0005】その試みの一つとして、例えば、特開平9-181344号公報にはアルミニウムの結晶核成長効果を利用した方法により製造されるシリコン薄膜太陽電池が開示されている。この電池は、以下の手順により製造されている。すなわち、先ず基板上にアルミニウムを含む導電層を形成する。次いで導電層上にアモルファスシリコン層又は微結晶シリコン層を形成する。次いでこれらのシリコン層のいずれかの上に絶縁体膜からなるキャップ層を形成する。そして、ランプアニール等の処理を行ない、導電層とシリコン層を加熱溶融させて導電層からシリコン層にアルミニウムを拡散させることにより、アルミニウムを含有するp型多結晶シリコン層を形成する。次に、p型多結晶シリコン層上のキャップ層をエッチング等により除去する。次に、熱CVD法、或いはプラズマ気相成長法を用いてホモエピタキシャル成長させることにより、pn接合を有する多結晶シリコン層、或いは、pin接合を有する多結晶シリコン層を形成し、太陽電池を構成する。

【0006】また、特開2000-232231号公報には、大結晶粒の多結晶シリコン薄膜の製造方法とそれを用いた薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法が開示されてい

る。この電池は、アルミニウムの代わりにニッケルなどの触媒金属を用いて以下の手順により製造されている。すなわち、先ず、基板上にシリコン層等の半導体層を形成する。このとき、該半導体層にはp型ドーパントとなるホウ素を0.001~0.1%原子%含有させておく。次に、半導体層の結晶化を促進する触媒となるニッケル等の金属を含む層を前記半導体層に隣接して形成する。次に、550℃、4~8時間加熱処理を行い、触媒となる金属を含む層から前記金属触媒元素を半導体層内に拡散させる。このとき、半導体層中のシリコンは金属触媒の作用によって結晶化される。次に、触媒となる金属を含む層を除去後、結晶化したシリコン結晶粒を含有する半導体層の上に燐ガラス層を形成する。次に、550℃で1~4時間熱処理し、半導体層中に拡散した触媒金属元素を燐ガラス層中にゲッタリングさせて、半導体層の触媒となる金属元素濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下に減少させ、上記半導体層を高純度化させる。その後、燐ガラス層を除去して半導体層を露出させ、該半導体層上にn型結晶シリコン層を形成し、pn接合を形成して太陽電池を構成する。

【0007】更に、Applied Physics Letters vol. 73, No. 22 (1998) pp. 3214-3216には、シリコン層の多結晶化に寄与する金属としてアルミニウム等のシリコンと共晶反応する金属を用いて以下の手順により多結晶シリコン薄膜を製造する方法が提案されている。すなわち、先ず、基板上に、シリコンと共晶反応するアルミニウム等の金属からなる金属層を形成する。次いで、金属層上にアモルファスシリコン層を形成する。次いで、シリコンと金属とが共晶反応するときの共晶温度よりも低い温度で熱処理することにより、上記アモルファスシリコン層を形成するシリコン原子を金属層中に拡散させると同時に粒径 $10 \mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒を金属層と基板との界面に析出させる。そして、金属層と基板との間にシリコンと共晶反応する金属をほぼ固溶限界濃度( $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )含有する多結晶シリコン薄膜を形成する。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平9-181344号公報に記載のシリコン薄膜太陽電池及びその製造方法においては、次の3つの問題点があった。すなわち、第1の問題点は、この方法は、シリコン結晶粒の粒径を十分に大きくする観点から、アルミニウムを含む導電層とシリコン層との積層体を加熱溶融させた後の冷却工程における冷却速度を厳密に制御する必要があり製造工程が複雑になることである。

【0009】また、第2の問題点は、得られる多結晶シリコン層のアルミニウムの含有量は、上記の積層体の溶融条件と冷却条件とにより決めるので、導電層の組成、導電層の膜厚に対するシリコン層の膜厚を精密に制御しないと多結晶シリコン層の上面にアルミニウム層が残って

しまうということである。アルミニウム層が残留してしまうと、これを十分に取り除くためにエッチングを行なう必要が生じる。そして、残留したアルミニウム層を十分に取り除かない状態のままpn接合を有するシリコン層或いはpin接合を有するシリコン層を積層した場合、十分にホモエピタキシャル成長させることができず、十分な粒径を有するシリコン結晶粒からなる多結晶シリコン層を形成させることができなくなる。ここで、例えば、残留したアルミニウム層を取り除かずにこの上にキャップ層を形成し、その後、エッチングによりキャップ層と残留したアルミニウム層とを同時に除去する手法も考えられるが、キャップ層のエッチングに使用するエッチング液やエッチングガス（反応性イオンエッチング法でエッチングする場合）は、通常はアルミニウム層のエッチングに適した種類や組成を有していないので、必ずしも完全に取り除けるとは限らない。

【0010】第3の問題点は、上記pn接合又はpin接合を有する多結晶シリコン層を形成する際に、ホモエピタキシャル成長の手段として気相成長法を利用しており、モノシラン、ジシラン等の半導体特殊ガスを用いておりのでややコスト高になってしまうということである。

【0011】これに対して、上述の特開2000-232231号公報に記載の薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法は、はじめに基板上に形成するシリコン層中のシリコンを結晶化させる際に該シリコン層を溶解させないので、冷却速度を厳しく制御することがなく、形成された大結晶粒の多結晶シリコン層をそのまま太陽電池の能動層として使用できる。また、n型結晶シリコン層の形成にイオン注入法を利用することにすれば半導体特殊材料ガスを用いることがないという利点を有している。しかしながら、特開2000-232231号公報に記載の製造方法により製造された薄膜多結晶シリコン太陽電池においては、能動層となるべき多結晶シリコン層中に、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ものドーパント元素以外の触媒金属が含有されており、これが光によって発生したキャリアのいわゆるキラーク（殺し手）となって該キャリアを消滅させてしまうため、光電変換効率が設計値どおりに向上しないという問題点があった。

【0012】更に、Applied Physics Letters vol. 73, No. 22 (1998) pp. 3214-3216に記載の方法により形成されたp型多結晶シリコン薄膜は、シリコンと共晶反応する金属としてp型ドーパントとなりうる金属を用いているので、これを薄膜多結晶シリコン太陽電池に適用すれば上記の特開2000-232231号公報における発電中のキャリアの消滅の問題を回避できる可能性がある。また、この方法は、上記の金属とシリコンとの共晶反応の温度よりも低い温度で金属層とシリコン層とを熱処理するので、金属層とシリコン層とを溶解させることなく該シリコン層中のシリコンを結晶化させることができる。

そのため、特開平9-181344号公報の方法のように冷却速度を厳密に制御する必要がなくなるという利点を有している。しかしながら、このp型多結晶シリコン薄膜はそのドーパント濃度が上記のように高すぎるため薄膜多結晶シリコン太陽電池の能動層として用いることはできなかった。

【0013】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、優れた光電変換特性を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池を提供すること、及びその薄膜多結晶シリコン太陽電池を効率よくかつ容易に得ることが可能な製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、p型多結晶シリコン層上にn型多結晶シリコン層が形成されており、光をn型多結晶シリコン層の側から受光する構成を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池について上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、p型多結晶シリコン層をn型多結晶シリコン層に接しない第一の層と、n型多結晶シリコン層に接する第二の層とからなる二層の構造とし、第一の層にはシリコンと共晶反応することが可能なp型ドーパントをほぼ固溶限界の濃度で含有させ、第二の層には上記のp型ドーパントをその濃度が第一の層に接する界面近傍からn型多結晶シリコン層に接する界面近傍に向けて単調に減少するように含有させることが、電池の光電変換効率の向上を図る上で極めて有効であることを見出した。

【0015】更に、本発明者らは、上記の構造を有するp型多結晶シリコン層を形成する際に、先ず第一の層上にアモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、アモルファスシリコンと微結晶シリコンとの混合物から構成されたシリコン層を形成し、これに熱処理又は光照射処理を行なうことにより、上記のp型ドーパント原子の濃度分布を有する第二の層を容易かつ効率よく形成できることを見出し、本発明に到達した。

【0016】すなわち、本発明は、基板と、基板上に形成される正極と、正極上に形成されるp型多結晶シリコン層と、p型多結晶シリコン層上に形成されるn型多結晶シリコン層と、n型多結晶シリコン層上に形成される負極とを有する薄膜多結晶シリコン太陽電池であって、p型多結晶シリコン層は、正極に隣接して配置される第一の層と、当該第一の層とn型多結晶シリコン層との間に配置される第二の層とから構成されており、第一の層及び第二の層を構成するシリコン結晶粒の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以上であり、第一の層中のp型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18} \text{ 個}/\text{cm}^3 \sim$ 大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、第二の層中のp型ドーパント原子の濃度が第一の層に接する界面近傍からn型多結晶シリコン層に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少しており、かつ、当該濃度が界面近傍においては大気圧かつ第一の層を形成すると

きの熱処理温度における固溶限界濃度であり、p n 接合面近傍においては  $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$  個/cm<sup>3</sup> であること、を特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池を提供する。

【0017】このように、p 型多結晶シリコン層を上記の条件を満たす第一の層と第二の層とからなる二層構造とし、第二の層中の p 型ドーパント原子の濃度を上記の条件を満たすように傾斜分布させることにより、第二の層中に電位勾配を形成することができる。このため、p n 接合領域において発生した電子の正極への移動を十分に抑制しつつ負極への移動を十分に促進させることが可能となる。また、p n 接合領域において発生した正孔（ホール）の負極への移動を十分に抑制しつつ正極への移動を十分に促進させることも可能となる。従って、本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池は、高い光電変換効率のもとでの発電を行うことが可能となる。

【0018】なお、本明細書においては、第二の層中に含有されている p 型ドーパントについて、p 型ドーパント原子の濃度が第一の層に接する界面近傍から n 型多結晶シリコン層に接する界面近傍にかけて「単調に減少している」状態を p 型ドーパント原子の濃度が第一の層に接する界面近傍から n 型多結晶シリコン層に接する界面近傍にかけて「傾斜分布を有している」として説明する。

【0019】ここで、第一の層及び第二の層を構成する多結晶シリコン結晶粒の粒径が  $10 \mu\text{m}$  未満であると、シリコン膜中に結晶粒界が過大に存在することになり、キャリアの移動が阻害される。そして、上記の観点から、第一の層及び第二の層を構成する多結晶シリコン結晶粒の粒径は  $10 \mu\text{m}$  以上であることが好ましい。

【0020】また、第一の層中の p 型ドーパント原子の濃度が  $1 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> 未満であると、第二の層のキャリア濃度の傾斜がゆるやかすぎて、正負のキャリアの分散効果が現象する。

【0021】なお、本明細書において、「第一の層を形成するときの熱処理温度」とは、以下に示す熱処理温度を示す。すなわち、基板等の所定の面上にシリコンと共晶反応しかつシリコンに対して p 型ドーパントとなることが可能な元素からなる金属層を形成し、更にこの金属層上にアモルファスシリコン層を形成した場合に、アモルファスシリコン層を構成するシリコン原子を金属層中に拡散させるために、当該金属層とアモルファスシリコン層とに施される熱処理の温度を示す。そしてこの熱処理により、金属層とアモルファスシリコン層とから第一の層が製造される。なお、第一の層を形成するときの熱処理温度は、共晶温度よりも  $20 \sim 100^\circ\text{C}$  低い温度であることが好ましく、共晶温度よりも約  $50^\circ\text{C}$  低い温度であることがより好ましい。「共晶温度」とは、一定の圧力条件のもとでシリコンと p 型ドーパントとの共晶反応を進行させることが可能な温度の最小値を示す。

【0022】そして、上記の観点から、例えば、第一の層の p 型ドーパントがホウ素の場合には、その濃度は  $1 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> ～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、好ましくは  $1 \times 10^{19}$  個/cm<sup>3</sup> ～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度である。また、第一の層の p 型ドーパントがアルミニウムの場合には、その濃度は  $1 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> ～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、好ましくは  $2 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> ～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、より好ましくは  $4 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> ～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度である。

【0023】更に、第一の層の p 型ドーパントがガリウムの場合には、その濃度は  $1 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> ～大気圧かつ共晶温度よりも  $50^\circ\text{C}$  低い温度における固溶限界濃度であり、好ましくは  $2 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> ～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、より好ましくは  $3 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> ～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度である。また、第一の層の p 型ドーパントがインジウムの場合には、その濃度は  $1 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> ～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、好ましくは  $2 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> ～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、より好ましくは  $3 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> ～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度である。

【0024】また、第二の層中の第一の層に接する界面近傍領域の p 型ドーパント原子の濃度が  $1 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> 未満であると、第二の層中の p 型ドーパント原子の濃度勾配が過小なり、電子の正極への移動の抑制、正孔の負極への移動の抑制が不十分となり、高効率化の実現可能性が低下する。そして、上記の観点から、第二の層中の第一の層に接する界面近傍領域の p 型ドーパント原子の濃度は  $2 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{19}$  個/cm<sup>3</sup> であることがより好ましい。

【0025】更に、第二の層中の p n 接合面近傍領域の p 型ドーパント原子の濃度が  $1 \times 10^{15}$  個/cm<sup>3</sup> 未満であると、変換効率が低下することがシミュレーションの結果から明らかになった。一方、この濃度が  $5 \times 10^{17}$  個/cm<sup>3</sup> を超えても、変換効率が低下することがシミュレーションの結果から明らかになった。そして、上記の観点から、第二の層中の p n 接合面近傍領域の p 型ドーパント原子の濃度は  $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$  個/cm<sup>3</sup> であることが好ましく、 $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{16}$  個/cm<sup>3</sup> であることがより好ましい。

【0026】また、本発明は、基板と、基板上に形成される p 型多結晶シリコン層と、 p 型多結晶シリコン層上



に形成されるn型多結晶シリコン層と、n型多結晶シリコン層に接触しないようにp型多結晶シリコン層上に形成される正極と、n型多結晶シリコン層上に形成される負極とを有する薄膜多結晶シリコン太陽電池であって、p型多結晶シリコン層は、基板に隣接して配置される第一の層と、当該第一の層とn型多結晶シリコン層との間に配置される第二の層とから構成されており、第一の層及び第二の層を構成するシリコン結晶粒の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であり、第一の層のp型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ ～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、第二の層中のp型ドーパント原子の濃度が第一の層に接する界面近傍からn型多結晶シリコン層に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少しており、かつ、当該濃度が界面近傍においては大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、pn接合面近傍においては $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ であること、を特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池を提供する。

【0027】上記の条件を満たす第一の層は、p型ドーパント原子の濃度が高く電気電導性が高い。従って、このような第一の層を備えることにより、p型多結晶シリコン層のn型多結晶シリコン層の形成されていない外部に露出した部分に当該n型多結晶シリコン層に接触しないように正極を形成した構成の薄膜多結晶シリコン太陽電池であっても、pn接合領域において発生したキャリア（正孔）を第一の層を介して最小限のジュール損で負極へ移動させることが可能となる。従って、先に述べたような基板とp型多結晶シリコン層との間に正極をいわゆる下部電極として配置した構成の薄膜多結晶シリコン太陽電池と同様に、高い光電変換効率のもとでの発電を行うことが可能となる。

【0028】なお、この場合、正極は第二の層の形成されていない第一の層の露出面上に形成されていることが好ましい。電気電導性が高い第一の層上に正極を形成することにより、第一の層の電気抵抗に起因するジュール損を低減することができる。

【0029】また、本発明は、基板上に形成した正極上に、シリコンと共晶反応しかつシリコンに対してp型ドーパントとなることが可能な元素からなる金属層を形成し、次いで金属層上にアモルファスシリコン層を形成する工程と、金属層とアモルファスシリコン層に熱処理を行うことにより、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒から構成されており、p型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ ～大気圧かつ熱処理の温度における固溶限界濃度である第一の層を形成する第一の層形成工程と、第一の層上に、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、アモルファスシリコンと微結晶シリコンとの混合物から構成される第三の層を形成する第三の層形成工程と、熱処理又は光照射処理を行い、第三の層

を構成するシリコンを結晶化させて平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒とし、かつ同時に、第一の層中のp型ドーパントの一部を第三の層中に拡散させることにより、p型ドーパントを含有する第二の層を形成する第二の層形成工程と、第二の層上にn型多結晶シリコン層を形成するpn接合形成工程と、を含んでおり、かつ、第二の層形成工程において、得られる第二の層中のp型ドーパント原子の濃度を第一の層に接する界面近傍からn型多結晶シリコン層に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少させるとともに、当該濃度を界面近傍においては大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度とし、pn接合近傍においては $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ とすること、を特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法を提供する。

【0030】この製造方法によれば、先に述べた2つの異なる構成を有する本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池のうち、基板とp型多結晶シリコン層との間に正極を配置した構成を有する電池を製造することができる。この製造方法は、従来の製造方法のように、基板上に形成されるシリコン層及び該シリコン層の結晶化を促進するために形成する金属層を溶融させる必要がなく、シリコン層及び金属層を溶融させた後の冷却工程における冷却速度を厳密に制御する必要がなく、金属層の組成や厚さも厳密に制御する必要がない。すなわち、大きなシリコン結晶粒を有する第一の層を種結晶層としてその上に積層されたシリコン層を結晶化させ、かつ同時に、第一の層中のp型ドーパントを該シリコン層中に拡散させることによってドーピングするため、シリコン層の厚さに応じて拡散時間を制御し、該シリコン層表面のp型ドーパント原子の濃度を任意に制御できる。然も、第二の層になる前のシリコン層の多結晶化を促進するために第一の層から供給される元素はシリコンのp型ドーパントであるためキャリアのキラーとならず、発電中のキャリアの消滅の問題を回避できる。従って、本発明の製造方法は効率よくかつ容易にシリコン層を多結晶化でき、従来の製造方法よりも生産性を向上させることができる。

【0031】また、本発明の製造方法は、太陽電池の能動層となる多結晶シリコン層の形成をすべて半導体特殊材料ガスをを用いない物理蒸着法で行うことができるので、製造コストを抑制することもできる。更に、本発明の製造方法により得られる薄膜多結晶シリコン太陽電池は、上述のように2層構造を有するp型多結晶シリコン層の第二の層中におけるp型ドーパント原子の濃度が傾斜分布を有しており、高い光電変換効率の発電を行うことが可能となる。

【0032】ここで、本発明において、熱処理及び光照射処理とは、シリコンを結晶化するとともに、得られるシリコン結晶粒の平均粒径を $10\mu\text{m}$ 以上に成長させることが可能な熱処理、ランプアニール、レーザーアニール等を示す。



【0033】また、本発明は、基板上に形成した正極上に、シリコンと共晶反応しかつシリコンに対してp型ドーパントとなることが可能な元素からなる金属層を形成し、次いで金属層上にアモルファスシリコン層を形成する工程と、金属層とアモルファスシリコン層に熱処理を行うことにより、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒から構成されており、p型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ ～大気圧かつ熱処理の温度における固溶限界濃度である第一の層を形成する第一の層形成工程と、第一の層上に、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、アモルファスシリコンと微結晶シリコンとの混合物から構成される第三の層を形成する第三の層形成工程と、第三の層上に、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、アモルファスシリコンと微結晶シリコンとの混合物から構成されており、n型ドーパントを含有するn型シリコン層を形成するn型シリコン層形成工程と、熱処理又は光照射処理を行い、第三の層及びn型シリコン層を構成するシリコンを結晶化させて平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒とし、かつ同時に、第一の層中のp型ドーパントの一部を第三の層中に拡散させることにより、p型ドーパントを含有する第二の層を形成する第二の層形成工程と、を含んでおり、かつ、第二の層形成工程において、得られる第二の層中のp型ドーパント原子の濃度を第一の層に接する界面近傍からn型多結晶シリコン層に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少させるとともに、当該濃度を界面近傍においては大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度とし、pn接合近傍においては $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ とすること、を特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法を提供する。

【0034】この製造方法によっても、先に述べた2つの異なる構成を有する本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池のうち、基板とp型多結晶シリコン層との間に正極を配置した構成を有する電池を製造することができる。すなわち、熱処理又は光照射処理を行って第一の層上に第二の層を形成する際に、n型多結晶シリコン層も同時に第二の層上に形成することができる。この場合にも、先に述べた製造方法と同様に、高い光電変換効率の発電を行うことが可能な薄膜多結晶シリコン太陽電池を効率よくかつ容易に得ることができる。

【0035】更に、本発明は、基板上に、シリコンと共晶反応しかつシリコンに対してp型ドーパントとなることが可能な元素からなる金属層を形成し、次いで金属層上にアモルファスシリコン層を形成する工程と、金属層とアモルファスシリコン層に熱処理を行うことにより、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒から構成されており、p型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ ～大気圧かつ熱処理の温度における固溶限界濃度である第一の層を形成する第一の層形成工程と、第一の層

上に、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、アモルファスシリコンと微結晶シリコンとの混合物から構成される第三の層を形成する第三の層形成工程と、熱処理又は光照射処理を行い、第三の層を構成するシリコンを結晶化させて平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒とし、かつ同時に、第一の層中のp型ドーパントの一部を第三の層中に拡散させることにより、p型ドーパントを含有する第二の層を形成する第二の層形成工程と、第二の層上にn型多結晶シリコン層を形成するpn接合形成工程と、第一の層の一部に外部に露出した露出面を形成する露出面形成工程と、露出面上に正極を形成するとともにn型多結晶シリコン層上に負極を形成する電極形成工程と、を含んでおり、かつ、第二の層形成工程において、得られる第二の層中のp型ドーパント原子の濃度を第一の層に接する界面近傍からn型多結晶シリコン層に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少させるとともに、当該濃度を界面近傍においては大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度とし、pn接合近傍においては $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ とすること、を特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法を提供する。

【0036】この製造方法によれば、先に述べた2つの異なる構成を有する本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池のうち、p型多結晶シリコン層のn型多結晶シリコン層の形成されていない外部に露出した露出面上に当該n型多結晶シリコン層に接触しないように正極を形成した構成の薄膜多結晶シリコン太陽電池を製造することができる。この場合にも、先に述べた2つの製造方法と同様に、高い光電変換効率の発電を行うことが可能な薄膜多結晶シリコン太陽電池を効率よくかつ容易に得ることができる。

【0037】なお、本発明において、「第一の層の一部に外部に露出した露出面」とは、「第一の層上に形成される第二の層、n型多結晶シリコン層等が除去されており、負極とは電氣的に独立した正極を形成することの可能な面」を示す。この場合、先に述べたように、第二の層の電気抵抗に基因するジュール損によって効率が低下するのを防止する観点から、正極は第二の層の形成されていない第一の層の露出面上に形成する。

【0038】また、本発明は、基板上に、シリコンと共晶反応しかつシリコンに対してp型ドーパントとなることが可能な元素からなる金属層を形成し、次いで金属層上にアモルファスシリコン層を形成する工程と、金属層とアモルファスシリコン層に熱処理を行うことにより、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒から構成されており、p型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ ～大気圧かつ熱処理の温度における固溶限界濃度である第一の層を形成する第一の層形成工程と、第一の層上に、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、アモルファスシリコンと微結晶シリコンとの混合物から

構成される第三の層を形成する第三の層形成工程と、第三の層上に、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、又は、アモルファスシリコンと微結晶シリコンとの混合物から構成されており、n型ドーパントを含有するn型シリコン層を形成するn型シリコン層形成工程と、熱処理又は光照射処理を行い、第三の層及びn型シリコン層を構成するシリコンを結晶化させて平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上のシリコン結晶粒とし、かつ同時に、第一の層中のp型ドーパントの一部を第三の層中に拡散させることにより、p型ドーパントを含有する第二の層を形成する第二の層形成工程と、第一の層の一部に外部に露出した露出面を形成する露出面形成工程と、露出面上に正極を形成するとともにn型多結晶シリコン層上に負極を形成する電極形成工程と、を含んでおり、かつ、第二の層形成工程において、得られる第二の層中のp型ドーパント原子の濃度を第一の層に接する界面近傍からn型多結晶シリコン層に接するpn接合面近傍にかけて単調に減少させるとともに、当該濃度を界面近傍においては大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度とし、pn接合近傍においては $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ とすること、を特徴とする薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法を提供する。

【0039】この製造方法によっても、先に述べた2つの異なる構成を有する本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池のうち、p型多結晶シリコン層上にn型多結晶シリコン層に対して電氣的独立に正極を形成した構成の薄膜多結晶シリコン太陽電池を製造することができる。この場合にも、先に述べた3つの製造方法と同様に、高い光電変換効率の発電を行うことが可能な薄膜多結晶シリコン太陽電池を効率よくかつ容易に得ることができる。更に、この場合にも、先に述べたように、第二の層の電気抵抗に基因するジュール損を低減する観点から、正極は第二の層の形成されていない第一の層の露出面上に形成する。

#### 【0040】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池及び薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【第一実施形態】図1は、本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池の第一実施形態を示す模式断面図である。また、図2(a)～(c)、図3(a)～(d)及び図4(a)～(d)は、それぞれ図1の薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法の一連の工程を示す工程図である。

【0041】図1に示すように、本実施形態の薄膜多結晶シリコン太陽電池10は、主として基板1と、正極（下部電極）2と、p型多結晶シリコン層3と、n型多結晶シリコン層4と、負極（上部電極）5とから構成されている。

【0042】基板1は当該基板1上に積層される正極2、p型多結晶シリコン層3、n型多結晶シリコン層4、負極5等を支え、かつ薄膜多結晶シリコン太陽電池10の全製造工程に加わる熱に耐え得る構成材料から形成されていればよく、特に限定されるものではない。例えば、単結晶シリコン基板、多結晶シリコン基板等のシリコン基板；ステンレス鋼基板等の金属基板；アルミナ、タイル等の耐熱性セラミックス基板；耐熱性ガラス基板等の既知の基板を使用することができる。

【0043】また、基板1上に形成される正極2の剥離を防止するための酸化亜鉛膜等の応力緩和膜（図示せず）の被覆処理が予め施してある基板を使用してもよく、基板1から当該基板1上に形成される正極2への不純物の拡散又は正極2上に形成されるp型多結晶シリコン層3中への不純物の拡散を防止するための不純物拡散防止膜（バリア膜、図示せず）等の被覆処理が予め施してある基板を使用してもよく、上記の応力緩和膜とバリア膜の両方が被覆されている基板を使用してもよい。更に、シリコン単結晶基板、シリコン単結晶基板上に熱酸化二酸化ケイ素膜を形成した基板等、半導体基板あるいは該半導体基板に適切な被覆処理がなされた基板を使用してもよい。

【0044】上記の基板1上に形成する正極2としては、銀電極、アルミニウム電極、チタン電極等の公知の金属電極；アルミニウム、チタン、銀等の金属薄膜の中から選ばれる同種又は異種の金属薄膜を積層した多層構造の金属電極、透明ガラス電極等の公知の電極を使用することができる。ここで、正極2には、前述した基板1と同様に当該正極2上に形成されるp型多結晶シリコン層3との界面における応力を緩和して正極2からのp型多結晶シリコン層3の剥離を防止するための酸化亜鉛被膜等の応力緩和膜（図示せず）の被覆処理が予め施してあってもよい。また、正極2上に形成されるp型多結晶シリコン層3中への不純物の拡散を防止するための不純物拡散防止膜（バリア膜）等の被覆処理が予め施してあってもよい。更に、酸化スズ又はインジウム添加酸化スズ等の公知の透明電極を正極2として用いてもよい。

【0045】また、正極2上に形成するp型多結晶シリコン層3は、正極2側に配置された第一の層32と、n型多結晶シリコン層4側に配置された第二の層34とから構成されている。先にも述べたように、これらの第一の層32及び第二の層34を構成するシリコン結晶粒の平均粒径は $10\mu\text{m}$ 以上である。

【0046】第一の層32には、p型ドーパント原子が $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ ～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度の範囲の濃度で含有されている。そしてこのp型ドーパントはシリコンと共晶反応することが可能な元素である。例えば、p型ドーパントがアルミニウムの場合、アルミニウムの濃度は $1 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ 以上である。

【0047】一方、第二の層34は、先に述べたようにp型ドーパント原子の濃度が第一の層に接する界面近傍からn型多結晶シリコン層に接する界面近傍にかけて傾斜分布を有している。すなわち、当該濃度が界面近傍においては上記の大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度であり、pn接合面近傍においては $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>3</sup>となっている。なお、第二の層34のp型ドーパントは、第一の層32に含有されているp型ドーパントと同一である。

【0048】n型多結晶シリコン層4には、n型ドーパントが含有されている。n型多結晶シリコン層4のn型ドーパント原子の濃度は、 $5 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>であることが好ましく、 $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{19}$ 個/cm<sup>3</sup>であることがより好ましい。n型多結晶シリコン層4のn型ドーパント原子の濃度をこのようにすれば、変換効率を最大にすることができることがシミュレーションの結果により確かめられている。n型ドーパントとしては、例えば、リン、ヒ素、アンチモン等のV族元素が使用される。

【0049】また、電気伝導性の確保、キャリアの長寿命化の観点から、n型多結晶シリコン層4を構成するシリコン結晶粒の平均粒径は10μm以上であることが好ましい。そして、第二の層34とn型多結晶シリコン層4との界面にはpn接合面F10が形成されている。

【0050】n型多結晶シリコン層4上に形成される負極5としては、例えば、アルミニウム、銀、チタン等の金属電極が用いられ、負極5の形態としては櫛形とするのが光電変換効率を高める観点から望ましい。また、負極5としては、透明ガラス電極等の電極を用いてもよい。更に、負極5には、光電変換効率を向上させる観点から、反射防止膜等（図示せず）を被覆させてもよい。

【0051】以下、図2(a)～(c)、図3(a)～(d)及び図4(a)～(d)を参照しながら、図1に示した薄膜多結晶シリコン太陽電池10の製造方法の好適な2つの例について説明する。

【0052】図1に示した薄膜多結晶シリコン太陽電池10の第一の製造方法は、先に述べたように、主として、基板1上に形成した正極2上に、シリコンと共晶反応しかつシリコンに対してp型ドーパントとなることが可能な元素からなる金属層60を形成し、次いで金属層60上にアモルファスシリコン層70を形成する工程と、金属層60とアモルファスシリコン層70に熱処理を行うことにより、基板1上に形成した正極2上に第一の層32を形成する第一の層形成工程と、第一の層32上に第三の層80を形成する第三の層形成工程と、熱処理又は光照射処理を行い第二の層34を形成する第二の層形成工程と、第二の層34上にn型多結晶シリコン層4を形成するpn接合形成工程とから構成されている。

【0053】先ず、基板1上に形成した正極2上に第一の層32を形成する方法は特に限定されないが、例え

ば、図2(a)～(c)に示す手順により第一の層32を形成することができる。図2(a)に示すように、第一の層形成工程においては、先ず、基板1上に既知の方法により正極（下部電極）2を形成する。次に、正極2上に金属層60を形成する。次に、アモルファスシリコン層70を形成する。

【0054】ここで、金属層60は、シリコンと共晶反応し、かつ、シリコン中ではp型ドーパントとなることが可能な元素により構成されている。このような元素としてはホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム等が挙げられるが、アルミニウムが最も好適である。なお、本明細書においては、金属層60を構成する元素が非金属元素であるホウ素の場合も「金属層60」として説明する。正極2上に金属層60を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法等の物理蒸着法、気相成長法等公知の方法が挙げられ、製造コストを抑制する観点から物理蒸着法が好適である。また、金属層60の厚みは500nm～1μmであることが好ましく、300～500nmであることがより好ましい。

【0055】また、金属層60上にアモルファスシリコン層70を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法等の物理蒸着法、気相成長法等公知の方法が挙げられ、製造コストを抑制する観点から物理蒸着法が好適である。また、アモルファスシリコン層70を形成する前に金属層60を酸素を含む雰囲気中にさらし、アセトン、アルコール等を用いた有機洗浄、純水洗浄等の洗浄工程を経た後、アモルファスシリコン層70を形成することが好ましい。このようにすれば、後述する熱処理により第一の層32を形成する際に、当該第一の層32を構成するシリコン結晶粒の平均粒径をより確実に10μm以上にすることができる。更に、アモルファスシリコン層70の厚みは500nm～1μmであることが好ましく、300～500nmであることがより好ましい。なお、アモルファスシリコン層70の厚みは金属層60の厚みとほぼ同程度にすることが好ましい。

【0056】次に、第一の層形成工程において、先に述べたように、金属層60とアモルファスシリコン層70とをシリコンの共晶温度以下の温度、好ましくはシリコンの共晶温度よりも20～100℃低い温度、より好ましくは共晶温度よりも約50℃低い温度で熱処理する。この熱処理により、図2(b)に示すように、アモルファスシリコン層70を構成するシリコン原子を金属層60中に拡散させることにより、p型ドーパント原子の濃度が $1 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>3</sup>～大気圧かつ第一の層を形成するときの熱処理温度における固溶限界濃度の範囲の濃度であり、平均粒径が10μm以上のシリコン結晶粒からなる第一の層32を正極2上と金属層60との界面上に形成する。このとき、第一の層32の上面には金属層60に由来する残余金属層62が残る。

【0057】この熱処理は、上記の温度条件のもと、室

素、アルゴン等の不活性気体中、又は、不活性気体と水素との混合ガス中で30分～24時間行われる。例えば、金属層60がアルミニウムの場合には、熱処理の温度は400～570℃であることが好ましく、500～550℃であることがより好ましい。またこの場合、熱処理時間は30分～5時間が好ましい。特にこの場合、熱処理の温度が500～550℃のときの熱処理時間は1～2時間が好ましい。或いは、共晶温度より約50低い温度で30分～5時間熱処理してもよい。

【0058】次に、図2(c)に示すように、第一の層32上に残留した残余金属層62を除去し、第一の層32の表面を露出させる。残余金属層62の除去は公知のエッチング法により行うことができる。例えば、残余金属層62がアルミニウムから構成されている場合、リン酸系エッチング液を用いた化学エッチング、塩素系ガスを用いた反応性イオンエッチング等の公知のエッチング方法を用いることができる。

【0059】次に、第三の層形成工程は、図3(a)に示すように、アモルファスシリコン層、微結晶シリコン層、又はこれらの混合物から構成されるシリコン層のいずれかを第三の層80として第一の層32上に形成する工程である。なお、第三の層80が微結晶シリコン層の場合、当該微結晶シリコン層を構成するシリコン結晶粒の平均粒径は10nm以下であることが好ましい。第三の層80の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等の公知の物理蒸着法を用いることができる。プラズマ気相成長法等の気相成長法を用いることもできるが、製造コストを低減する観点から物理蒸着法を用いることが好ましい。第三の層80の厚さは、第三の層80をもとにして形成される第二の層34及びn型多結晶シリコン層4を考慮し最終的に得られる太陽電池の十分に太陽光を吸収できるようにする観点から、1～50μmであることが好ましく、1.5～10μmであることがより好ましい。

【0060】次に、第二の層形成工程は図3(b)に示すように、熱処理又は光照射処理を行いp型ドーパントを含有する第二の層34を形成する工程である。具体的には、熱処理又はレーザ等の光照射処理により、第一の層32を種結晶層として第三の層80を構成するシリコンを結晶化させて平均粒径が10μm以上のシリコン結晶粒とする。そして、この結晶化と同時に、第一の層32中のp型ドーパントの一部を第三の層80中に拡散させることにより、p型ドーパント原子の濃度が先に述べた条件を満たす傾斜分布を有する第二の層34を形成する。

【0061】一般に、ドーパントの拡散源となる層(ここでは第一の層32)からある層(ここでは第三の層80)にドーパントが拡散するとき、拡散距離が長くなるほどドーパントの濃度は小さくなるので、得られる第二の層34中のp型ドーパント原子の濃度を先に述べた条

件を満たす傾斜分布とすることができる。更に、ドーパントの拡散時間が短いほどドーパントの濃度の傾斜分布の勾配は急峻となる。そのため、第三の層80の厚さに応じて拡散温度及び/又は拡散時間を調節すれば、後述するn型多結晶シリコン層4が形成される第二の層34の表面でのp型ドーパント濃度を $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>3</sup>とすることができる。なお、第二の層34を形成する際にp型ドーパントが第一の層32から第三の層80へ拡散するため、第二の層34が形成された後の第一の層32の厚みは第二の層34が形成される前に比較して減少する。従って、図3(a)に示す第一の層32と第三の層80との界面F38は、p型ドーパントが第一の層32から第三の層80へ拡散するとともに徐々に基板1の側にずれ、第二の層34が形成された後には図3(b)に示す第一の層32と第二の層34との界面F3となる。

【0062】第三の層80を結晶化させるための熱処理又は光照射処理としては、熱アニール法の他、ランプアニール法、レーザアニール法等の急速アニール法を用いることができる。

【0063】pn接合形成工程は、第二の層上にn型多結晶シリコン層を形成する工程である。具体的には、図3(c)に示すように、第二の層34の界面F3に対して反対側の上部領域にn型ドーパントをドーピングすることによって該上部領域をn型多結晶シリコン層4とする。これにより、図3(c)に示すように、pn接合面F10が形成される。第二の層34の上面層にn型ドーパントをドーピングする方法としては、拡散法、イオン注入法等の公知のドーピング方法を用いることができる。また、n型多結晶シリコン層4の厚さは特に限定されず、公知の薄膜多結晶シリコン太陽電池で用いられるn型多結晶シリコン層の厚さでよい。

【0064】n型多結晶シリコン層4を形成した後は、図3(d)に示すように、n型多結晶シリコン層4上に負極(上部電極)5を形成し、薄膜多結晶シリコン太陽電池10の基本構成を完成させる。具体的には、負極5は、例えば、n型多結晶シリコン層4上にアルミニウム等の金属材料を真空蒸着して櫛状にパターンニングすることにより形成される。

【0065】次に、図4(a)～(d)を参照しながら、図1に示した薄膜多結晶シリコン太陽電池10の第二の製造方法について説明する。この第二の製造方法は、先に述べたように、主として、基板1上に形成した正極2上に、シリコンと共晶反応しかつシリコンに対してp型ドーパントとなることが可能な元素からなる金属層60を形成し、次いで金属層60上にアモルファスシリコン層70を形成する工程と、金属層60とアモルファスシリコン層70に熱処理を行うことにより、基板1上に形成した正極2上に第一の層32を形成する第一の層形成工程と、第一の層32上に第三の層80を形成す

る第三の層形成工程と、第三の層 80 上に n 型シリコン層 90 を形成する n 型シリコン層形成工程と、熱処理又は光照射処理を行い第二の層 34 を形成する第二の層形成工程とから構成されている。

【0066】第二の製造方法における第一の層形成工程においても、基板 1 上に形成した正極 2 上に第一の層 32 を形成する方法は特に限定されない。この場合も、例えば、図 2 (a) ~ (c) 示す手順により第一の層 32 を形成することができる。

【0067】次に、図 4 (a) に示すように、第三の層形成工程は先に述べた第一の製造方法における第三の層形成工程と同様にして第一の層 32 上に第三の層 80 を形成する。

【0068】n 型シリコン層形成工程は、図 4 (b) に示すように、アモルファスシリコン層、微結晶シリコン層、又はこれらの混合物から構成されており、かつ、n 型ドーパントを含むシリコン層のいずれかを n 型シリコン層 90 として第三の層 80 上に形成する工程である。なお、n 型シリコン層 90 が微結晶シリコン層の場合、当該微結晶シリコン層を構成するシリコン結晶粒の平均粒径は 10 nm 以下であることが好ましい。n 型シリコン層 90 の形成方法としては、リン、砒素、アンチモン等の n 型ドーパントを含むシリコンを蒸発源に用いた真空蒸着法、イオンプレーティング、n 型ドーパントを含むシリコンターゲットを用いたスパッタ法等の物理蒸着法を用いることができる。ホスフィン等の n 型ドーパント原子を含むドーピングガスとモノシランガス等シリコンの原料ガスをを用いた気相成長法を用いることもできるが、製造コストを低減する観点から物理蒸着法を用いることが好ましい。

【0069】また、n 型シリコン層 90 中の n 型ドーパント原子の濃度は、後述する第二の層形成工程において形成される第二の層 34 の p n 接面近傍の p 型ドーパント原子の濃度より 10 倍以上大きいことが好ましい。これにより、厚さの薄い n 型シリコン層 90 へ空乏層が広がることが防止され変換効率が向上する。

【0070】第二の層形成工程は、図 4 (c) に示すように、熱処理又は光照射処理を行うことにより、第二の層 34 及び n 型多結晶シリコン層 4 を形成する工程である。具体的には、熱処理又は光照射処理により、第一の層 32 を種結晶層として第三の層 80 及び n 型シリコン層 90 を構成するシリコンの結晶化を進行させて平均粒径が 10  $\mu$ m 以上のシリコン結晶粒とする。そして、この結晶化と同時に、第一の層 32 から p 型ドーパントを拡散させることにより、p 型ドーパント原子の濃度が先に述べた条件を満たす傾斜分布を有する第二の層 34 を形成するとともに n 型多結晶シリコン層 4 を形成する。このとき、第一の層 32 から第三の層 80 の内部に向けて拡散する p 型ドーパントは、その拡散距離を熱処理又は光照射処理後に得られる n 型多結晶シリコン層 4 の厚

さが表面側から測って 0.2 ~ 0.5  $\mu$ m になるように調節される。このような p 型ドーパントの拡散距離を調節する方法としては、例えば、拡散温度及び/又は拡散時間を調節する方法が挙げられる。

【0071】なお、第二の層 34 及び n 型多結晶シリコン層 4 を形成する際に p 型ドーパントが第一の層 32 から第三の層 80 へ拡散するため、第二の層 34 が形成された後の第一の層 32 の厚みは第二の層 34 が形成される前に比較して減少する。従って、図 4 (b) に示す第一の層 32 と第三の層 80 との界面 F 38 は、p 型ドーパントが第一の層 32 から第三の層 80 へ拡散するとともに徐々に基板 1 の側にずれ、第二の層 34 が形成された後には図 4 (c) に示す第一の層 32 と第二の層 34 との界面 F 3 となる。同様に、図 4 (b) に示す第三の層 80 と n 型シリコン層 90 との界面である p n 接合面 F 89 は、p 型ドーパント原子が第一の層 32 及び n 型シリコン層 90 に侵入する形で拡散するため、はじめ形成した p n 接合面 F 89 が、徐々に基板 1 に対して反対側 (上方) にずれ、第二の層 34 及び n 型多結晶シリコン層 4 が形成された後には図 4 (c) に示す第二の層 34 と n 型多結晶シリコン層 4 との界面である p n 接合面 F 10 となる。また、熱処理又は光照射処理としては、先に述べた第一の製造方法と同様の方法を用いることができる。

【0072】n 型多結晶シリコン層 4 を形成した後は、図 4 (d) に示すように、先に述べた第一の製造方法と同様の方法を用いて n 型多結晶シリコン層 4 上に負極 (上部電極) 5 を形成し、薄膜多結晶シリコン太陽電池 10 の基本構成を完成させる。

【第二実施形態】図 5 は、本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池の第二実施形態を示す模式断面図である。また、図 6 (a) ~ (c)、図 7 (a) ~ (e) 及び図 8 (a) ~ (e) は、それぞれ図 5 の薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法の一連の工程を示す工程図である。なお、上述した第一実施形態に関して説明した要素と同一の要素については同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

【0073】図 5 に示すように、本実施形態の薄膜多結晶シリコン太陽電池 11 は、主として基板 1 と、正極 2 と、p 型多結晶シリコン層 3 と、n 型多結晶シリコン層 4 と、負極 5 とから構成されている。この薄膜多結晶シリコン太陽電池 11 は、n 型多結晶シリコン層 4 上に接触しないように p 型多結晶シリコン層 3 上に正極 2 を形成した以外は図 1 に示した薄膜多結晶シリコン太陽電池 10 と同様の構成を有している。また、この薄膜多結晶シリコン太陽電池 11 の各構成要素もこれらに対応する薄膜多結晶シリコン太陽電池 10 の各構成要素と同様のものが同様の条件で使用できる。

【0074】以下、図 6 (a) ~ (c)、図 7 (a) ~ (d) 及び図 8 (a) ~ (d) を参照しながら、薄膜多

結晶シリコン太陽電池 11 の製造方法の好適な 2 つの例について説明する。

【0075】薄膜多結晶シリコン太陽電池 11 の第一の製造方法は、先に述べたように、主として、基板 1 上に金属層 60 とアモルファスシリコン層 70 とを形成する工程と、金属層 60 とアモルファスシリコン層 70 に熱処理を行うことにより、基板 1 上に第一の層 32 を形成する第一の層形成工程と、第一の層 32 上に第三の層 80 を形成する第三の層形成工程と、熱処理又は光照射処理を行い第二の層 34 を形成する第二の層形成工程と、

第二の層 34 上に n 型多結晶シリコン層 4 を形成する p n 接合形成工程と、第一の層 32 の一部に外部に露出した露出面 F 33 を形成する露出面形成工程と、露出面 F 33 上に正極 2 を形成するとともに n 型多結晶シリコン層 4 上に負極 5 を形成する電極形成工程とから構成されている。

【0076】まず、基板 1 上に第一の層 32 を形成する方法は特に限定されないが、例えば、図 6 (a) ~

(c) 示す手順により第一の層 32 を形成することができる。ここで、図 6 (a) ~ (c) 示す第一の層形成工程を含む手順は、基板 1 上に既知の方法により正極 2 を形成する工程がなく、基板 1 上に金属層 60 を直接形成する以外は図 2 (a) ~ (c) に示した手順と同様である。すなわち、まず、基板 1 上に既知の方法により形成する。次に、前述の図 2 (a) を用いて説明した方法と同様の方法により、基板 1 上に金属層 60 及びアモルファスシリコン層 70 を順次形成する。次に、第一の層形成工程において、前述の図 2 (b) を用いて説明した方法と同様の熱処理を行って第一の層 32 を形成する。次に、前述の図 2 (c) を用いて説明した方法と同様の方法により、第一の層 32 上に残存する残余金属層 62 を除去する。

【0077】次に、第三の層形成工程は、図 7 (a) に示すように、アモルファスシリコン層、微結晶シリコン層、又はこれらの混合物から構成されるシリコン層のいずれかを第三の層 80 として第一の層 32 上に形成する工程である。なお、第三の層 80 が微結晶シリコン層の場合、当該微結晶シリコン層を構成するシリコン結晶粒の平均粒径は 10 nm 以下であることが好ましい。また、第三の層 80 の形成方法は前述の図 3 (a) を用いて説明した方法と同様である。

【0078】次に、第二の層形成工程は、図 7 (b) に示すように、前述の図 3 (b) を用いて説明した熱処理又は光照射処理と同様の熱処理又は光照射処理を行い第二の層 34 を形成する工程である。これにより p 型ドーパント原子の濃度が先に述べた条件を満たす傾斜分布を有する第二の層 34 が形成される。なお、このとき、図 7 (a) に示す第一の層 32 と第三の層 80 との界面 F 38 は、p 型ドーパントが第一の層 32 から第三の層 80 へ拡散するとともに徐々に基板 1 の側にずれ、第二の

層 34 が形成された後には図 7 (b) に示す第一の層 32 と第二の層 34 との界面 F 3 となる。

【0079】p n 接合形成工程は、図 7 (c) に示すように、前述の図 3 (c) を用いて説明した方法と同様の方法により、第二の層 34 の界面 F 3 に対して反対側の上部領域に n 型ドーパントをドーピングすることによって該上部領域を n 型多結晶シリコン層 4 とする。これにより、図 7 (c) に示すように、p n 接合面 F 11 が形成される。

【0080】露出面形成工程は、図 7 (d) に示すように、第一の層 32 の一部に外部に露出した露出面 F 33 を形成する工程である。なお、図 7 (d) は、n 型多結晶シリコン層 4 と第二の層 34 とを除去し、第一の層 32 の表面を外部に露出した場合を示している。このように、露出面 F 33 を形成する方法としては、例えば、n 型多結晶シリコン層 4 の表面の一部をフォトリソ等でマスキングし、n 型多結晶シリコン層 4 の表面のマスキングしなかった部分を化学エッチング、反応性イオンエッチング等の公知のエッチング方法により所望の層の表面を露出させる方法が挙げられる。

【0081】電極形成工程は、図 7 (e) に示すように、先に述べた薄膜多結晶シリコン太陽電池 10 の第一の製造方法において説明した方法と同様の方法を用いて正極 2 を n 型多結晶シリコン層 4 上に形成し、負極 5 を露出面 F 33 上に形成する。これにより、薄膜多結晶シリコン太陽電池 11 の基本構成が完成する。ここで正極 2 と負極 5 とは発電中に互いに電気的に絶縁した状態となるように形成されている。正極 2 及び負極 5 としては、アルミニウム、銀等通常の金属櫛形電極、透明ガラス電極等の電極を用いることができる。

【0082】次に、図 8 (a) ~ (e) を参照しながら、図 5 に示した薄膜多結晶シリコン太陽電池 11 の第二の製造方法について説明する。この第二の製造方法は、先に述べたように、主として、基板 1 上に金属層 60 とアモルファスシリコン層 70 とを形成する工程と、金属層 60 とアモルファスシリコン層 70 に熱処理を行うことにより、基板 1 上に第一の層 32 を形成する第一の層形成工程と、第一の層 32 上に第三の層 80 を形成する第三の層形成工程と、第三の層 80 上に n 型シリコン層 90 を形成する n 型シリコン層形成工程と、熱処理又は光照射処理を行い第二の層 34 を形成する第二の層形成工程と、第一の層 32 の一部に外部に露出した露出面 F 33 を形成する露出面形成工程と、露出面 F 33 上に正極 2 を形成するとともに n 型多結晶シリコン層 4 上に負極 5 を形成する電極形成工程とから構成されている。

【0083】薄膜多結晶シリコン太陽電池 11 の第二の製造方法においても、基板 1 上に形成した正極 2 上に第一の層 32 を形成する方法は特に限定されない。この場合も、例えば、図 6 (a) ~ (c) 示す第一の層形成工



程を含む手順により第一の層 32 を形成することができる。

【0084】次に、図 8 (a) に示すように、第三の層形成工程は先に述べた薄膜多結晶シリコン太陽電池 11 の第一の製造方法における第三の層形成工程と同様にして第一の層 32 上に第三の層 80 を形成する。

【0085】n 型シリコン層形成工程は、図 8 (b) に示すように、アモルファスシリコン層、微結晶シリコン層、又はこれらの混合物から構成されており、かつ、n 型ドーパントを含むシリコン層のいずれかを n 型シリコン層 90 として第三の層 80 上に形成する工程である。なお、n 型シリコン層 90 が微結晶シリコン層の場合、当該微結晶シリコン層を構成するシリコン結晶粒の平均粒径は 10 nm 以下であることが好ましい。n 型シリコン層 90 の形成方法は、薄膜多結晶シリコン太陽電池 10 の第二の製造方法の n 型シリコン層形成工程において説明した同様の方法を用いることができる。

【0086】また、先に薄膜多結晶シリコン太陽電池 10 の第二の製造方法の n 型シリコン層形成工程において述べた同様の観点から n 型シリコン層 90 中の n 型ドーパント原子の濃度は後述する第二の層形成工程において形成される第二の層 34 の p n 接面近傍の p 型ドーパント原子の濃度より 10 倍以上大きいことが好ましい。

【0087】第二の層形成工程は、図 8 (c) に示すように、図 4 (c) を用いて説明した同様の熱処理又は光照射処理を行くことにより、第二の層 34 及び n 型多結晶シリコン層 4 を形成する工程である。これにより、p 型ドーパント原子の濃度が先に述べた条件を満たす傾斜分布を有する第二の層 34 を形成するとともに n 型多結晶シリコン層 4 を形成する。

【0088】なお、この場合にも、第二の層 34 及び n 型多結晶シリコン層 4 を形成する際に p 型ドーパントが第一の層 32 から第三の層 80 へ拡散するため、図 8

(b) に示す第一の層 32 と第三の層 80 との界面 F38 は、p 型ドーパントが第一の層 32 から第三の層 80 へ拡散するとともに徐々に基板 1 の側にずれ、第二の層 34 が形成された後には図 8 (c) に示す第一の層 32 と第二の層 34 との界面 F3 となる。同様に、図 4

(b) に示す第三の層 80 と n 型シリコン層 90 との界面である p n 接合面 F89 は、徐々に基板 1 に対して反対側にずれ、第二の層 34 及び n 型多結晶シリコン層 4 が形成された後には図 4 (c) に示す第二の層 34 と n 型多結晶シリコン層 4 との界面である p n 接合面 F10 となる。

【0089】露出面形成工程は、図 8 (d) に示すように、第一の層 32 の一部に外部に露出した露出面 F33 を形成する工程である。なお、図 8 (d) は、n 型多結晶シリコン層 4 と第二の層 34 とを除去し、第一の層 32 の表面を外部に露出した場合を示している。このように露出面 F33 を形成する方法としては、前述の薄膜多

結晶シリコン太陽電池 11 の第一の製造方法における露出面形成工程において説明した同様の方法を用いることができる。

【0090】電極形成工程は、図 8 (e) に示すように、先に述べた薄膜多結晶シリコン太陽電池 10 の第一の製造方法において説明した方法と同様の方法を用いて正極 2 を n 型多結晶シリコン層 4 上に形成し、負極 5 を露出面 F33 上に形成する。これにより、薄膜多結晶シリコン太陽電池 11 の基本構成が完成する。ここで正極 2 は n 型多結晶シリコン層 4 に接触しないように形成されている。正極 2 及び負極 5 としては、アルミニウム、銀等通常の金属櫛形電極、透明ガラス電極等の電極を用いることができる。

【0091】以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0092】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池及び薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造方法について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例の薄膜多結晶シリコン太陽電池の構成要素について、前述の実施形態と同一または相当する部分には同一符号を付して説明する。

(実施例 1) 図 1 に示した第一実施形態と同様の構成を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池を以下に説明するようにして作製した。

【0093】まず、基板 1 としてステンレス鋼基板を用い、更に正極 2 として銀とアルミニウムドーパ酸化亜鉛との積層体を用い、これを基板 1 上に形成した。次に、真空蒸着装置を用いて、正極 2 上に、シリコンと共晶反応しかつシリコン中では p 型ドーパントとなるアルミニウムからなる金属層 60 (厚み; 500 nm) を真空蒸着法により形成した。次に、真空蒸着装置内の真空を一旦破り、金属層 60 の表面を空気に 2 時間曝露した後、純水で洗浄し、再び真空蒸着装置内を真空にし、金属層 60 上にアモルファスシリコン層 70 (厚み; 500 nm) を形成した。次に、金属層 60 とアモルファスシリコン層 70 の積層体を、アルミニウムとシリコンとの共晶温度 (572℃) より約 50℃低い 525℃で 1 時間、水素を 10 %含む窒素ガス中で熱処理した。この熱処理によってアモルファスシリコン層 70 からシリコン原子が金属層 60 中に拡散し、金属層 60 と正極 2 との界面に第一の層 32 となる p 型多結晶シリコン層 (厚み; 500 nm, シリコン結晶粒の平均粒径; 200 μm, p 型ドーパントであるアルミニウム原子の濃度;  $1 \times 10^{19}$  個/cm<sup>3</sup>) が析出した。次に、第一の層 32 の上面に残留した残余金属層 62 をリン酸系のエッチング液でエッチング除去し、第一の層 32 の表面を露出させた。

【0094】次に、第一の層 32 上に第三の層 80 とし



てアモルファスシリコン層（厚み； $1.5\mu\text{m}$ ）をスパッタ法により形成した。次に、 $900^\circ\text{C}$ 、3分の条件のもとでランプアニール処理を行って、第一の層32を種結晶として第三の層80を再結晶化した。このとき、第一の層32からp型ドーパントが拡散して第二の層34となった。第二の層34中のp型ドーパント原子の濃度は先に述べた傾斜分布を有しており、第二の層34の表面付近のp型ドーパント濃度は $1 \times 10^{16}$ 個/ $\text{cm}^3$ 、第一の層32と第二の層34との界面近傍でのp型ドーパント濃度は $4 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ となった。

【0095】次に、第二の層34の上部領域にゾルゲル法によりリンガラス層（厚み； $0.2\mu\text{m}$ ）を形成し、次いで、 $900^\circ\text{C}$ 、3分の条件のもとでランプアニール法による処理を行ってn型多結晶シリコン層4（厚み； $0.3\mu\text{m}$ ）を形成した。次に、n型多結晶シリコン層4上に負極5としてアルミニウム櫛形電極を形成した。次に、n型多結晶シリコン層4及び負極5上に反射防止膜として一酸化珪素層（厚み； $70\text{nm}$ ）を形成して薄膜多結晶シリコン太陽電池を完成した。

（実施例2）図5に示した第二実施形態と同様の構成を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池を以下に説明するようにして作製した。

【0096】基板1として耐熱性アルミナ基板を用い、基板1から不純物が拡散しない様にバリア層として窒化アルミニウム層（厚み； $0.1\mu\text{m}$ ）をスパッタ法により形成した。次に、真空蒸着装置を用いて、窒化アルミニウム層上に、シリコンと共晶反応し、かつシリコン中ではp型ドーパントとなるアルミニウムからなる金属層60（厚み； $500\text{nm}$ ）を真空蒸着法により形成した。次に、真空蒸着装置内の真空を一旦破り、金属層60の表面を空気に2時間曝露した後、純水で洗浄し、再び真空蒸着装置内を真空にし、金属層60上にアモルファスシリコン層70（厚み； $500\text{nm}$ ）を形成した。次に、金属層60とアモルファスシリコン層70の積層体を、アルミニウムとシリコンとの共晶温度（ $572^\circ\text{C}$ ）より約 $50^\circ\text{C}$ 低い $525^\circ\text{C}$ で1時間、水素を10%含む窒素ガス中で熱処理した。この熱処理によってアモルファスシリコン層70からシリコン原子が金属層60中に拡散し、金属層60と上記の窒化アルミニウム層との界面に第一の層32となるp型多結晶シリコン層（厚み； $500\text{nm}$ 、シリコン結晶粒の平均粒径； $200\mu\text{m}$ 、p型ドーパントであるアルミニウム原子の濃度； $1 \times 10^{19}$ 個/ $\text{cm}^3$ ）が析出した。次に、第一の層32の上面に残留した残余金属層62をリン酸系のエッチング液でエッチング除去し、第一の層32の表面をが露出させた。

【0097】次に、第一の層32上に第三の層80としてアモルファスシリコン層（厚み； $2\mu\text{m}$ ）をスパッタ法により形成した。次に、窒素ガス雰囲気中、 $1000^\circ\text{C}$ 、60分の熱処理を行って、第一の層32を種結晶として第三の層80を再結晶化した。このとき、第一の層32か

らp型ドーパントが拡散して第二の層34となった。第二の層34中のp型ドーパント原子の濃度は先に述べた傾斜分布を有しており、第二の層34の表面付近のp型ドーパント濃度は $5 \times 10^{15}$ 個/ $\text{cm}^3$ 、第一の層32と第二の層34との界面でのp型ドーパント濃度は $4 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ となった。

【0098】次に、第二の層34の上部領域にゾルゲル法によりリンガラス層（厚み； $0.2\mu\text{m}$ ）を形成し、次いで、 $900^\circ\text{C}$ 、20分の条件のもとでブレデボジション処理を行ない、更に、 $1000^\circ\text{C}$ 、10分の条件のもとでドライブイン処理を行ってn型多結晶シリコン層4（厚み； $0.5\mu\text{m}$ ）を形成した。次に、n型多結晶シリコン層4の上面の一部をフォトレジストでマスクングした。次に、反応性イオンエッチング法でn型多結晶シリコン層4の上面のマスクングしていない部分を第一の層32の表面（露出面F33）が露出するまでエッチングした。次に、マスクング材であるフォトレジストを除去し、第一の層32の露出面F33に正極2としてアルミニウム電極を形成し、n型多結晶シリコン層4のエッチングされていない上面に負極5としてアルミニウム櫛形電極を形成した。次に、n型多結晶シリコン層4の上面及び負極5の上面に反射防止膜として一酸化珪素層（厚み； $70\text{nm}$ ）を形成して薄膜多結晶シリコン太陽電池を完成した。

（比較例1）実施例2に対して、第一の層32と第二の層34とを形成してあるが第二の層34の内部にp型ドーパントの傾斜分布がない構成を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池を以下に説明するようにして作製した。第三の層80に第一の層32内のp型ドーパントを拡散させる際に、拡散時間を24時間とし、第一の層32のp型ドーパント原子の濃度と第二の層34p型ドーパント原子の濃度とを均一（ $8 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^3$ ）となるように作製した以外は、実施例2と同様の手順で上記の構成を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池を作製した。

〔電池特性試験〕実施例1、実施例2及び比較例1の薄膜多結晶シリコン太陽電池の光電変換効率を測定した。その結果、実施例1の薄膜多結晶シリコン太陽電池の光電変換効率は14.2%であり、実施例2の薄膜多結晶シリコン太陽電池の光電変換効率は15.0%であった。一方、比較例1の薄膜多結晶シリコン太陽電池の光電変換効率は12.8%であった。

【0099】また、上記の実施例1及び実施例2の薄膜多結晶シリコン太陽電池の製造過程では、一切の半導体特殊材料ガスを用いないので、設備コストが大幅に低減され、太陽電池を本発明の製造方法で年産10MWの規模で生産すると仮定した製造コストは170円/Wと広く一般に行われているプラズマ気相成長法で形成する場合の生産コストである350円/Wの約半分と見積もられた。

【0100】これらの結果から明らかな通り、基板側にp型多結晶シリコン層が配置され、そのp型多結晶シリ

コン層上にn型多結晶シリコン層が配置される構成の薄膜多結晶シリコン太陽電池においては、p型多結晶シリコン層を、p型ドーパント原子の濃度の高い第一の層と、p型ドーパント原子の濃度が傾斜分布を有する第二の層34からなる二層構造とすることが、太陽電池の光電変換効率の向上を図る上で極めて有効であることが確認された。

#### 【0101】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、薄膜多結晶シリコン太陽電池の光電変換効率を向上させることができる。また、優れた光電変換特性を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池を効率よくかつ容易に得ることが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

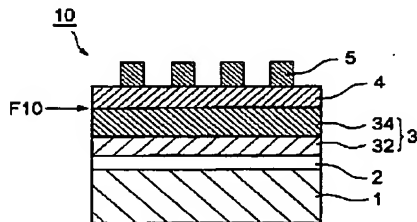
【図1】本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池の第一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】(a)～(c)は、図1に示す薄膜多結晶シリコン太陽電池の第一の層を形成する工程を示す工程図である。

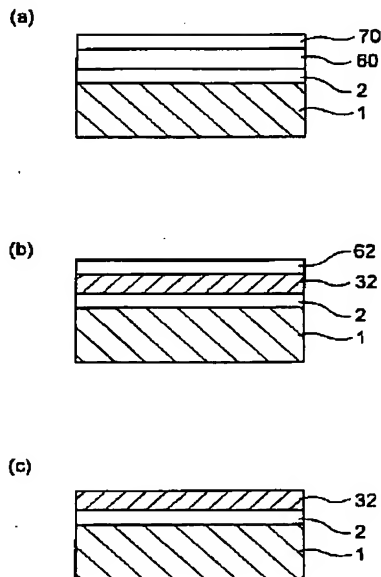
【図3】(a)～(d)は、図1に示す薄膜多結晶シリコン太陽電池の第一の製造方法の一連の製造工程を示す工程図である。

【図4】(a)～(d)は、図1に示す薄膜多結晶シリ

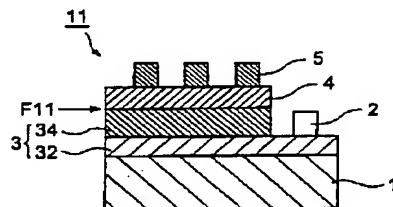
【図1】



【図2】



【図5】



コン太陽電池の第二の製造方法の一連の製造工程を示す工程図である。

【図5】本発明の薄膜多結晶シリコン太陽電池の第二実施形態を示す模式断面図である。

【図6】(a)～(c)は、図5に示す薄膜多結晶シリコン太陽電池の第一の層を形成する工程を示す工程図である。

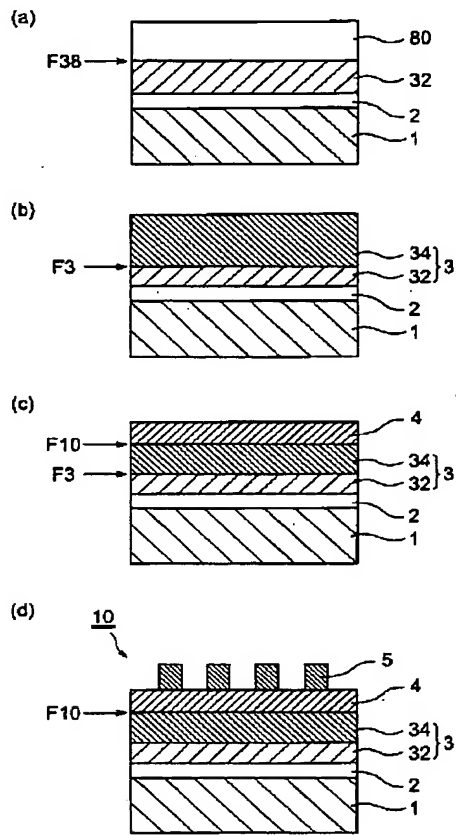
【図7】(a)～(e)は、図5に示す薄膜多結晶シリコン太陽電池の第一の製造方法の一連の製造工程を示す工程図である。

【図8】(a)～(e)は、図5に示す薄膜多結晶シリコン太陽電池の第二の製造方法の一連の製造工程を示す工程図である。

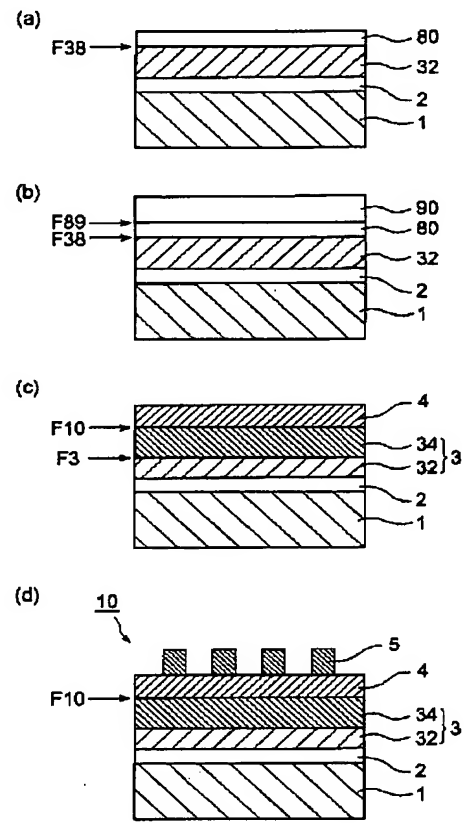
#### 【符号の説明】

1…基板、2…正極、3…p型多結晶シリコン層、4…n型多結晶シリコン層、5…負極、10…薄膜多結晶シリコン太陽電池、11…薄膜多結晶シリコン太陽電池、32…第一の層、34…第二の層、60…金属層、62…残余金属層、70…アモルファスシリコン層、80…第三の層、90…n型シリコン層、F10、F11…pn接合面、F3…界面、F33…露出面、F38…界面、F89…pn接合面。

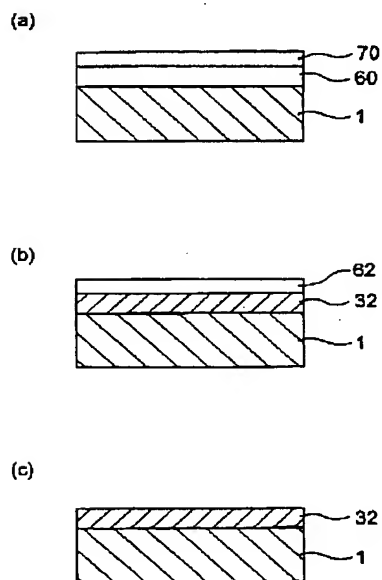
【図 3】



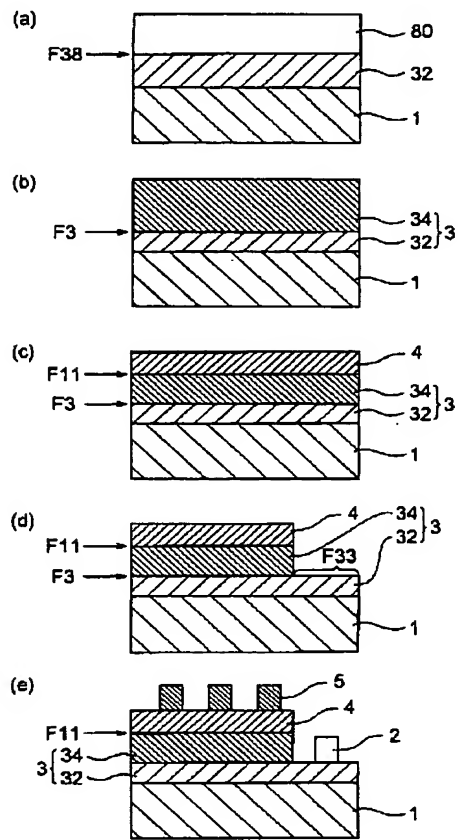
【図 4】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

